

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-316528  
 (43)Date of publication of application : 29.11.1996

(51)Int.Cl. H01L 33/00  
 H01S 3/18

(21)Application number : 07-314339 (71)Applicant : NICHIA CHEM IND LTD  
 (22)Date of filing : 01.12.1995 (72)Inventor : NAKAMURA SHUJI  
 IWASA SHIGETO  
 NAGAHAMA SHINICHI

## (30)Priority

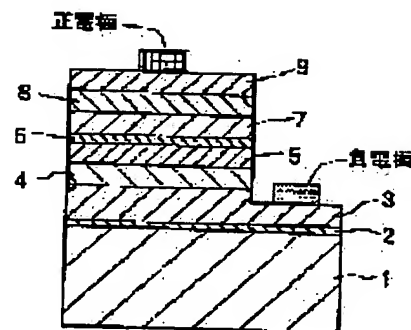
|                            |                            |                       |
|----------------------------|----------------------------|-----------------------|
| Priority number : 06299446 | Priority date : 02.12.1994 | Priority country : JP |
| 06299447                   | 02.12.1994                 | JP                    |
| 06305258                   | 09.12.1994                 | JP                    |
| 06305259                   | 09.12.1994                 | JP                    |
| 07 57050                   | 16.03.1995                 | JP                    |
| 07 57051                   | 16.03.1995                 | JP                    |

## (54) NITRIDE SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING DEVICE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide not only a green LED but also a nitride semiconductor light emitting device which emits light of wavelengths of 360nm or above and is high in brightness and output power.

CONSTITUTION: A first N-type nitride semiconductor clad layer 5 and/or a first P-type nitride semiconductor clad layer 7 are formed coming into contact with an active layer 6 of indium-containing nitride semiconductor. The first N-type clad layer 5 is smaller than the active layer 6 in thermal expansion coefficient, and the first P-type clad layer 7 is smaller than the active layer 6 in thermal expansion coefficient. The active layer 6 is of single quantum well structure or multi-quantum well structure, whereby it is made to emit light of lower energy than the intrinsic band gap energy of nitride semiconductor which forms the active layer 6.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.12.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2780691

[Date of registration]

15.05.1998

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8 - 3 1 6 5 2 8

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 11 月 29 日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

H01L 33/00

H01S 3/18

識別記号

庁内整理番号

F I

H01L 33/00

H01S 3/18

技術表示箇所

C

審査請求 有 請求項の数 15 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平 7 - 3 1 4 3 3 9

(22) 出願日 平成 7 年 (1995) 12 月 1 日

(31) 優先権主張番号 特願平 6 - 2 9 9 4 4 6

(32) 優先日 平 6 (1994) 12 月 2 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平 6 - 2 9 9 4 4 7

(32) 優先日 平 6 (1994) 12 月 2 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平 6 - 3 0 5 2 5 8

(32) 優先日 平 6 (1994) 12 月 9 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 0 0 0 2 2 6 0 5 7

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0

(72) 発明者 中村 修二

徳島県阿南市上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0

日亜化学工業株式会社内

(72) 発明者 岩佐 成人

徳島県阿南市上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0

日亜化学工業株式会社内

(72) 発明者 長濱 慎一

徳島県阿南市上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0

日亜化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

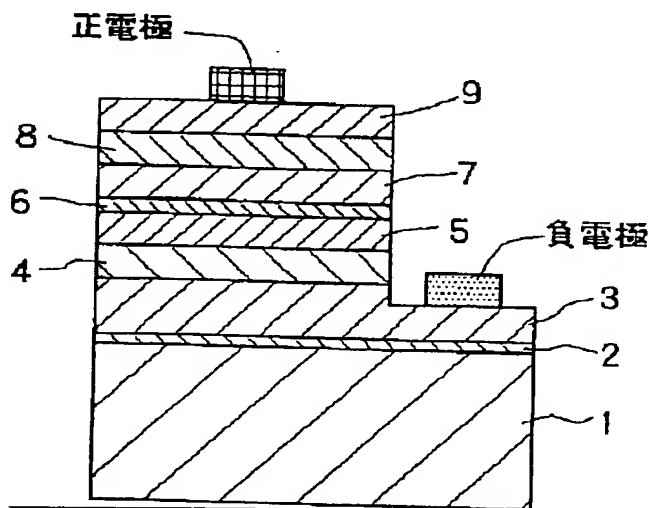
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化物半導体発光素子

(57) 【要約】

【課題】 緑色 L E D のみならず 3 6 0 n m 以上の発光波長で高輝度、高出力の窒化物半導体発光素子を提供する。

【解決手段】 少なくともインジウムを含む窒化物半導体よりなる活性層 6 に接して、n 型の窒化物半導体よりなる第 1 の n 型クラッド層 5 および／または p 型の窒化物半導体よりなる第 1 の p 型クラッド層 7 を形成する。第 1 の n 型クラッド層 5 は、活性層 6 よりも小さい熱膨張係数を有し、第 1 の p 型クラッド層 7 も、活性層 6 よりも小さい熱膨張係数を有する。活性層 6 は単一量子井戸構造または多重量子井戸構造とされ、これにより活性層 6 を構成する窒化物半導体の本来のバンドギャップエネルギーよりも低いエネルギーの光を発光させるようする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 n 型の窒化物半導体よりなる第 1 の n 型クラッド層と、p 型の窒化物半導体よりなる第 1 の p 型クラッド層との間に、少なくともインジウムを含む窒化物半導体よりなる活性層を備え、該第 1 の n 型クラッド層は、該活性層よりも小さい熱膨張係数を有し、該第 1 の p 型クラッド層は、該活性層よりも小さい熱膨張係数を有し、該活性層を単一量子井戸構造または多重量子井戸構造とすることにより、活性層を構成する窒化物半導体の本来のバンドギャップエネルギーよりも低いエネルギーの光を発光させるようにしたことを特徴とする窒化物半導体発光素子。

【請求項 2】 活性層が、厚さ 100 オングストローム以下の井戸層を有することを特徴とする請求項 1 記載の窒化物半導体発光素子。

【請求項 3】 第 1 の n 型クラッド層が、n 型  $In_xGa_{1-x}N$  ( $0 \leq x < 1$ ) で形成されたことを特徴とする請求項 1 に記載の窒化物半導体発光素子。

【請求項 4】 第 1 の p 型クラッド層が、p 型  $Al_yN$  ( $0 \leq y \leq 1$ ) で形成されたことを特徴とする請求項 1 に記載の窒化物半導体発光素子。

【請求項 5】 第 1 の n 型クラッド層に接して n 型の窒化物半導体よりなる第 2 の n 型クラッド層を備えることを特徴とする請求項 1 または 3 記載の窒化物半導体発光素子。

【請求項 6】 第 2 の n 型クラッド層が n 型  $Al_aGa_{1-a}N$  ( $0 \leq a \leq 1$ ) で形成されたことを特徴とする請求項 5 記載の窒化物半導体発光素子。

【請求項 7】 第 1 の p 型クラッド層に接して p 型の窒化物半導体よりなる第 2 の p 型クラッド層を備えることを特徴とする請求項 1 または 4 記載の窒化物半導体発光素子。

【請求項 8】 前記第 2 の p 型クラッド層が、p 型の  $Al_bN$  ( $0 \leq b \leq 1$ ) で形成されたことを特徴とする請求項 7 に記載の窒化物半導体発光素子。

【請求項 9】 活性層が、ノンドープのものであることを特徴とする請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項に記載の窒化物半導体発光素子。

【請求項 10】 活性層にドナー不純物および／またはアクセプター不純物がドーピングされていることを特徴とする請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項に記載の窒化物半導体発光素子。

【請求項 11】 インジウムを含む n 型窒化物半導体または n 型  $GaN$  からなる第 1 の n 型クラッド層を備え、該第 1 の n 型クラッド層に接して、該第 1 の n 型クラッド層よりも熱膨張係数が高いインジウムを含む窒化物半導体よりなる活性層を備え、該活性層を単一量子井戸構造または多重量子井戸構造とすることによって、該活性層の本来のバンドギャップエネルギーよりも低いエネルギーの光を発光させるようにしたことを特徴とする窒

化物半導体発光素子。

【請求項 12】 第 1 の n 型クラッド層と活性層との総膜厚が 300 オングストローム以上であることを特徴とする請求項 11 記載の窒化物半導体発光素子。

【請求項 13】 活性層が、ノンドープのものであることを特徴とする請求項 11 または 12 記載の窒化物半導体発光素子。

【請求項 14】 インジウムを含む窒化物半導体よりなる単一量子井戸構造もしくは多重量子井戸構造の活性層を備え、該活性層に接して、該活性層よりも熱膨張係数が小さいアルミニウムを含む p 型窒化物半導体からなる第 1 の p 型クラッド層を備え、該活性層を単一量子井戸構造または多重量子井戸構造とすることによって、該活性層の本来のバンドギャップエネルギーよりも低いエネルギーの光を発光させるようにしたことを特徴とする窒化物半導体発光素子。

【請求項 15】 活性層が、ノンドープのものであることを特徴とする請求項 15 記載の窒化物半導体発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する分野】本発明は、発光ダイオード (LED)、レーザダイオード (LD) 等の半導体発光素子に係り、特に、窒化物半導体 ( $In$ ,  $Al$ ,  $GaN$ ,  $N$ ,  $0 \leq a$ ,  $0 \leq b$ ,  $a + b \leq 1$ ) から構成される半導体積層構造を有する窒化物半導体発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】窒化物半導体 ( $In$ ,  $Al$ ,  $GaN$ ,  $N$ ,  $0 \leq a$ ,  $0 \leq b$ ,  $a + b \leq 1$ ) は、紫外ないし赤色に発光する LED、LD 等の発光素子の材料として期待されている。事実、本出願人は、この半導体材料を用いて、1993 年 11 月に光度 1 cd の青色 LED を発表し、1994 年 4 月に光度 2 cd の青緑色 LED を発表し、1994 年 10 月には光度 2 cd の青色 LED を発表した。これらの LED は全て製品化されて、現在ディスプレイ、信号等の実用に供されている。

【0003】そのような青色、青緑色 LED の発光チップは、基本的には、サファイア基板の上に、n 型  $GaN$  よりなる n 型コンタクト層と、n 型  $AlGaInN$  よりなる n 型クラッド層と、n 型  $InGaN$  よりなる活性層と、p 型  $AlGaInN$  よりなる p 型クラッド層と、p 型  $GaN$  よりなる p 型コンタクト層とが順に積層された構造を有している。サファイア基板 11 と n 型コンタクト層との間には、 $GaN$ 、 $AlGaIn$  または  $AlN$  よりなるバッファ層が形成されている。活性層を形成する n 型  $InGaN$  には、 $Si$ 、 $Ge$  等のドナー不純物および／または  $Zn$ 、 $Mg$  等のアクセプター不純物がドーピングされている。この LED 素子の発光波長は、その活性層の  $InGaN$  の  $In$  含有量を変えるか、または活性層にドーピングする不純物の種類を変えることにより、紫外領域から赤色

まで変化させることが可能である。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記LED素子は発光波長が長くなるに従って、発光出力が大きく低下するという問題がある。図4は従来のLED素子のピーク発光波長と発光出力の関係を示す図である。このLEDでは活性層のInGa<sub>1-x</sub>NにZnとSiとをドーブし、Znの準位を介して発光させることにより発光波長をInGa<sub>1-x</sub>Nのバンド間発光よりも発光エネルギーで約0.5 eV小さくして発光波長を長くしている。図4に示すように、従来のLEDは、450 nmでは3 mW付近の出力を示すのに対し、発光ピークが長波長に移行するに従ってその出力は大きく減少し、550 nmでは出力が0.1 mW以下にまで低下している。例えば、450 nm発光のLEDにおける活性層はIn<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>Nであり、500 nm発光のLEDにおける活性層はIn<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.75</sub>Nであり、550 nm発光のLEDにおける活性層はIn<sub>0.35</sub>Ga<sub>0.65</sub>Nであり、さらに各活性層にはZnがドーブされている。このように、不純物がドーブされたInGa<sub>1-x</sub>N活性層、より詳しくは、In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>N (0 ≤ x < 1) 活性層は、In含有量が増えると結晶性が悪くなり発光出力は大きく低下する。このため実際に使用できるIn含有量すなわちx値はおよそ0.15以下でしか、高出力のLEDができないのが現状であるので、青色LEDしか高出力のものは実現されていない。しかも、Znをドーブして発光させているので半値幅が約70 nmと広く、青色の色純度に劣る。

【 0 0 0 5 】ところで、高出力の青色LEDが実用化された現在、緑色LEDだけが色調、発光出力とも他のLEDに比べて劣っている。例えばフルカラーLEDディスプレイを赤色LED、緑色LED、青色LED各一個づつで実現する際には、緑色LEDが最も大きい光度を有していなければならない。しかし、緑色LEDの光度は未だ低く、青色LED、赤色LEDと全くバランスがとれないのが実状である。

【 0 0 0 6 】窒化物半導体はバンドギャップエネルギーが1.95 eV ~ 6.0 eVまでであるので、理論的には赤色から紫外まで広帯域に発光する材料である。窒化物半導体発光素子の長波長域の出力を向上させることができれば、従来のGaAs、AlInGaP系の材料に代わり、窒化物半導体で全ての可視領域の波長での発光が実現できる可能性がある。

【 0 0 0 7 】本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、緑色LEDのみならず360 nm以上の発光波長で高輝度、高出力の窒化物半導体発光素子を提供することにある。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】従来のLEDは、活性層を不純物をドーブしたInGa<sub>1-x</sub>Nにより形成している。

前記のようにInGa<sub>1-x</sub>NのIn組成比を大きくするとInGa<sub>1-x</sub>Nバンド間発光により、発光波長を長波長側に移行できる。しかし、窒化物半導体はInのモル比を大きくするに従い結晶性が悪くなる傾向にあるので、発光出力が低下する、と推察される。そこで、本発明者らは発光素子の発光波長を長波長側に移行させるに際し、ダブルヘテロ構造の窒化物半導体構造における活性層に引っ張り応力を与えることにより、発光波長を長波長側にシフトさせ、しかも発光出力が高い発光素子を実現できることを新たに見出した。

【 0 0 0 9 】すなわち、本発明によれば、n型の窒化物半導体よりなる第1のn型クラッド層と、p型の窒化物半導体よりなる第1のp型クラッド層との間に、少なくともインジウムを含む窒化物半導体よりなる活性層を備え、該第1のn型クラッド層は、該活性層よりも小さい熱膨張係数を有し、該第1のp型クラッド層は、該活性層よりも小さい熱膨張係数を有し、該活性層を単一量子井戸構造または多重量子井戸構造とすることにより、活性層を構成する窒化物半導体の本来のバンドギャップエネルギーよりも低いエネルギーの光を発光させるようにしたことを特徴とする窒化物半導体発光素子が提供される。

【 0 0 1 0 】また、本発明によれば、インジウムを含むn型窒化物半導体またはn型Ga<sub>1-x</sub>Nからなる第1のn型クラッド層を備え、該第1のn型クラッド層に接して、該第1のn型クラッド層よりも熱膨張係数が大きいインジウムを含む窒化物半導体よりなる活性層を備え、該活性層を単一量子井戸構造または多重量子井戸構造とすることによって、該活性層の本来のバンドギャップエネルギーよりも低いエネルギーの光を発光させるようにしたことを特徴とする窒化物半導体発光素子。

【 0 0 1 1 】さらに、本発明によれば、インジウムを含む窒化物半導体よりなる単一量子井戸構造もしくは多重量子井戸構造の活性層を備え、該活性層に接して、該活性層よりも熱膨張係数が小さいアルミニウムを含むp型窒化物半導体からなる第1のp型クラッド層を備え、該活性層を単一量子井戸構造または多重量子井戸構造とすることによって、該活性層の本来のバンドギャップエネルギーよりも低いエネルギーの光を発光させるようにしたことを特徴とする窒化物半導体発光素子が提供される。

【 0 0 1 2 】すなわち、本発明においては、活性層を単一量子井戸構造または多重量子井戸構造として、この活性層とクラッド層との界面平行方向に、引っ張り応力を加え、活性層を構成する窒化物半導体の本来のバンドギャップエネルギーよりも小さいエネルギーを持つ光を発光させるのである。

【 0 0 1 3 】ところで、InNのバンドギャップエネルギー(1.96 eV)をE<sub>g1</sub>で、Ga<sub>1-x</sub>Nのバンドギャップエネルギー(3.40 eV)をE<sub>g2</sub>で表わすと、

窒化物半導体  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  の本来のバンドギャップエネルギー  $E_g$  は、式

$$E_g = E_{g1} \cdot x + E_{g2} \cdot (1-x) - x(1-x)$$

により算出することができる。活性層の本来の発光波長  $\lambda$  は、 $\lambda = 1240/E_g$  に相当する。

【0014】なお、単一量子井戸構造とは、井戸層が一層よりなる構造を指す。すなわち、単一量子井戸構造の活性層は、単一の井戸層だけで構成される。また、多重量子井戸構造とは、井戸層と障壁層を交互に積層した多層膜構造を指す。この多層膜構造において、両側の2つ最外層は、それぞれ井戸層により構成される。

【0015】

【作用】本発明の素子は、第1のn型クラッド層および第1のp型クラッド層よりも熱膨張係数の大きい活性層を形成して、両クラッド層と活性層の界面に平行な方向で引っ張り応力を発生させている。引っ張り応力を活性層に弾性的に作用させるために、活性層を単一量子井戸構造または多重量子井戸構造として、活性層のバンドギャップエネルギーを小さくし、活性層の発光波長を長くする。また、活性層の井戸層、障壁層を臨界膜厚まで薄くしたことにより、 $\text{In}$  組成比が大きい  $\text{InGaIn}$  でも結晶性よく成長できる。

【0016】

【発明の実施の形態】図1は、本発明の一態様による窒化物半導体発光素子の構造の一例を示す概略断面図である。図1に示す窒化物半導体素子は、基板1上に、バッファ層2、n型コンタクト層3、第2のn型クラッド層4、第1のn型クラッド層5、活性層6、第1のp型クラッド層7、第2のp型クラッド層8、およびp型コンタクト層9が順に積層された構造を有する。

【0017】活性層6は、 $\text{In}$  を含む窒化物半導体で形成され、単一量子井戸構造または多重量子井戸構造のものである。 $\text{In}$  を含む活性層6は、他の  $\text{AlGaIn}$ 、 $\text{GaIn}$  等の窒化物半導体に比べて柔らかく、熱膨張係数も大きいので、例えば単一量子井戸構造の井戸層の膜厚を薄くすることにより発光波長を変化させることができる。量子井戸構造の活性層6はn型、p型のいずれでもよいが、特にノンドープ（不純物無添加）とすることによりバンド間発光により発光波長の半値幅が狭くなり、色純度のよい発光が得られるため好ましい。特に活性層6の井戸層の組成を  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 < x < 1$ ) とすると、バンド間発光で波長を紫外から赤色まで発光させることができ、クラッド層との熱膨張係数差の大きい活性層を実現することが可能である。一方、多重量子井戸構造の場合、障壁層は特に  $\text{InGaIn}$  で形成せずに  $\text{GaIn}$  で形成してもよい。

【0018】第1のn型クラッド層5は、活性層6よりもバンドギャップエネルギーが大きく、かつ活性層よりも熱膨張係数が小さい窒化物半導体であればどのような

組成のもので形成してもよいが、特に好ましくはn型  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x < 1$ ) により形成する。 $\text{InGaIn}$ 、または  $\text{GaIn}$  よりなるn型の第1のクラッド層5は、 $\text{Al}$  を含む窒化物半導体に比べて、結晶が柔らかいので、この第1のクラッド層5がバッファ層のような作用をする。つまりこの第1のクラッド層5がバッファ層として作用しているために、活性層6を量子井戸構造としても活性層6にクラックが入らず、また第1のクラッド層5、7の外側に形成される第2のn型クラッド層4、第2のp型クラッド層8中にクラックが入るのを防止することができる。

【0019】第1のp型クラッド層7は、活性層6を構成する窒化物半導体よりもバンドギャップエネルギーが大きく、かつ活性層6よりも熱膨張係数が小さいp型窒化物半導体であればどのような組成のもので形成してもよいが、好ましくはp型  $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{In}$  ( $0 \leq y \leq 1$ ) で形成する。その中でも、p型  $\text{AlGaIn}$  等の  $\text{Al}$  を含む窒化物半導体は、多重量子井戸構造または単一量子井戸構造よりなる活性層に接して形成することにより、発光出力を向上させる。

【0020】また、第1のn型クラッド層5、第1のp型クラッド層7のいずれかを省略することもできる。第1のn型クラッド層5を省略する場合は、第2のn型クラッド層4が第1のn型クラッド層5となり、また第1のp型クラッド層7を省略する場合は第2のp型クラッド層が第1のp型クラッド層5となる。但し、活性層には、n型  $\text{GaIn}$  もしくはn型  $\text{InGaIn}$  よりなる第1のn型クラッド層5が接して形成されていることが好ましい。

【0021】本発明の素子は、前記第1のn型クラッド層5に接して、n型の窒化物半導体よりなる第2のn型クラッド層4を備えることができる。第2のn型クラッド層4は、 $\text{Al}_a\text{Ga}_{1-a}\text{In}$  ( $0 \leq a \leq 1$ ) で形成することが望ましい。但し、第1のn型クラッド層5が  $\text{InGaIn}$  で形成されている場合は、この第2のn型クラッド層4を  $\text{GaIn}$  または  $\text{AlGaIn}$  で形成することができる。 $\text{Al}$  を含む窒化物半導体は熱膨張係数が小さく、また結晶自体が硬いので、第2のn型クラッド層4を第1のn型クラッド層5に接して形成すると、活性層にさらに大きな引っ張り応力を加えて、発光波長を長波長側にシフトさせることが可能である。但し、活性層6に接して  $\text{Al}$  を含む第2のn型クラッド層4を形成する場合には、活性層の反対側の主面には、バッファ層となる第1のp型クラッド層7を  $\text{InGaIn}$ 、 $\text{GaIn}$  等で形成することが望ましい。

【0022】第2のn型クラッド層4は、n型  $\text{Al}_a\text{Ga}_{1-a}\text{In}$  ( $0 \leq a < 1$ ) により、500Å程度の膜厚で形成することが望ましい。第2のn型クラッド層をこの範囲内の膜厚で形成することにより、活性層6に好ましい引っ張り応力を与えることがで

きる。また、 $Al, Ga_{1-x}N$ における $a$ 値は $0.6$ 以下、さらに好ましくは $0.4$ 以下にすることが望ましい。なぜなら、前記のように第1の $n$ 型クラッド層5により、この第2の $n$ 型クラッド層4にはクラックが入りにくくなっているが、それでも $AlGaIn$ は結晶が硬く、 $a$ 値が $0.6$ より大きいと $AlGaIn$ 層にクラックが発生しやすいからである。また、一般に $Al$ の混晶比( $a$ 値)が多くなるに従って、活性層6の発光波長が長波長となる傾向にある。

【0023】また、本発明の素子では、第1の $p$ 型クラッド層7に接して、 $p$ 型の窒化物半導体よりなる第2の $p$ 型クラッド層8を備えることもできる。第2の $p$ 型クラッド層8は、 $Al, Ga_{1-x}N$  ( $0 \leq b \leq 1$ ) で形成することが望ましい。但し、第1の $p$ 型クラッド層7が $AlGaIn$ で形成されている場合は、この第2の $p$ 型クラッド層8をコンタクト層として $GaN$ で形成することができる。活性層6に接して $Al$ を含む第2の $p$ 型クラッド層8を形成する場合には、活性層6の反対側の主面( $n$ 層側)には、バッファ層となる $GaN, InGaIn$ 等の第1の $n$ 型クラッド層5が接して形成されていることが望ましい。

【0024】この第2の $p$ 型クラッド層8の作用も前記第2の $n$ 型クラッド層4の作用と同じであり、第2の $p$ 型クラッド層8は $50$ オングストロームないし $1 \mu m$ の膜厚で形成することが望ましい。また、第2の $p$ 型クラッド層8を構成する $Al, Ga_{1-x}N$ における $b$ 値は $0.6$ 以下、さらに好ましくは $0.4$ 以下にすることが望ましく、一般に $Al$ の混晶比( $b$ 値)が多くなるに従って活性層の発光波長が長波長となる傾向にある。

【0025】このように $Al$ を含む窒化物半導体層または $GaN$ 層を前記第2の $n$ 型クラッド層4、前記第2の $p$ 型クラッド層8とすることにより、 $In$ を含む活性層6、第1の $n$ 型、 $p$ 型クラッド層5、7とのバンドオフセットを大きくできるので発光効率を上げることができる。しかも活性層6との熱膨張係数差を大きくして、活性層の発光波長を長波長に移行させることが可能となる。

【0026】ここで、活性層とクラッド層の好ましい組み合わせを述べる。まず、活性層6と第1のクラッド層5、7の組み合わせは、第1の $n$ 型クラッド層を $In, Ga_{1-x}N$  ( $0 \leq x < 1$ ) で形成し、活性層を $In, Ga_{1-x}N$  ( $0 < z < 1$ ) を含む量子井戸構造とし、第1の $p$ 型クラッド層を $Al, Ga_{1-y}N$  ( $0 < y < 1$ ) で形成することである。但し、これらの組み合わせにおいて、バンドギャップエネルギーの関係から $x < z$ の条件を満たしていることはいうまでもない。活性層6は、単一量子井戸構造の場合では井戸層を $100$ オングストローム以下の厚さに形成し、多重量子井戸構造では井戸層を $100$ オングストローム以下の厚さに、および障壁層を $150$ オングストローム以下の厚さに形成する。いず

れの量子井戸構造の活性層でも、 $n$ 型または $p$ 型とするとバンド間発光による半値幅の狭い発光が得られるので最も好ましい。

【0027】次に、最も好ましい組み合わせは、第2の $n$ 型クラッド層4を $Al, Ga_{1-x}N$  ( $0 \leq a \leq 1$ ) で形成し、第1の $n$ 型クラッド層5を $In, Ga_{1-x}N$  ( $0 \leq x < 1$ ) で形成し、活性層6を $In, Ga_{1-x}N$  ( $0 < z < 1$ ) を含む量子井戸構造とし、第1の $p$ 型クラッド層7を $Al, Ga_{1-y}N$  ( $0 \leq y < 1$ ) で形成し、第2の $p$ 型クラッド層8を $Al, Ga_{1-b}N$  ( $0 \leq b \leq 1$ ) で形成することである。この組み合わせの場合は、第1の $n$ 型クラッド層5、第1の $p$ 型クラッド層7のいずれか一方または両方を省略してもよい。省略した場合、前記のように、第2の $n$ 型クラッド層4または第2の $p$ 型クラッド層8が、それぞれ第1のクラッド層として作用する。この組み合わせによると、第1のクラッド層5、7と活性層6だけでは、活性層6に十分な引張り応力が得られない場合に、第1のクラッド層5、7の外側にさらに $Al$ を含む第2のクラッド層を形成して、第2のクラッド層4、8の熱膨張係数と活性層6の熱膨張係数の差を大きくすることができる。従って、活性層6を膜厚の薄い井戸層と障壁層との多重量子井戸構造、又は井戸層のみの単一量子井戸構造とすることにより、界面に作用する引張り応力により、活性層のバンドギャップが小さくなり、発光波長が長波長側にシフトされ得る。

【0028】さらに、本発明の素子の好ましい態様において、インジウムを含む $n$ 型窒化物半導体または $n$ 型 $GaN$ により第1の $n$ 型クラッド層5を形成する場合に、前記第1の $n$ 型クラッド層と前記活性層6との総膜厚を $300$ オングストローム以上に調整する。この総膜厚を $300$ オングストローム以上とすることにより、 $GaN, InGaIn$ がバッファ層の作用をして、活性層を好ましい量子井戸構造とすることができ、さらに第1の $p$ 型クラッド層7、第2の $p$ 型クラッド層8にクラックが入るのを防止できる。

【0029】なお、本発明において、前記 $In, Ga_{1-x}N, In, Ga_{1-x}N, In, Ga_{1-x}N$ とは、その式中において $InGaIn$ の効果を変化させない範囲で $Ga$ または $In$ の一部を極微量の $Al$ で置換した $InAlGaIn$ も前記式中に含まれるものとする。同様に $Al, Ga_{1-y}N, Al, Ga_{1-y}N$ においても、その式中において $AlGaIn$ の効果を変化させない範囲で $Ga$ または $Al$ の一部を極微量の $In$ で置換した $InAlGaIn$ も前記式中に含まれるものとする。

【0030】さらにまた、活性層6にドナー不純物および/またはアクセプター不純物をドーピングしてもよい。不純物をドーピングした活性層の結晶性が $n$ 型と同等であれば、ドナー不純物をドーピングすると、 $n$ 型のものに比べてバンド間発光強度をさらに強くすることがで

きる。アクセプター不純物をドーブするとバンド間発光のピーク波長よりも約 0.5 eV 低エネルギー側にピーク波長をシフトさせることができるが、半値幅は広くなる。アクセプター不純物とドナー不純物との両者をドーブすると、アクセプター不純物のみをドーブした活性層の発光強度に比べその発光強度をさらに大きくすることができる。特に、アクセプター不純物をドーブした活性層を形成する場合、活性層の導電型は Si 等のドナー不純物をもドーブして n 型とすることが好ましい。しかし、本発明では活性層はバンド間発光で強力に発光するのが理想であるので、活性層をノンドープの InGa<sub>1-x</sub>N で形成することが最も好ましい。活性層に不純物をドーブするとノンドープのものよりも結晶性が悪くなる傾向にある。また、ノンドープの InGa<sub>1-x</sub>N を活性層とした発光素子は、不純物をドーブした発光素子よりも V<sub>f</sub> (順方向電圧) を低くすることができる。

【0031】多重量子井戸構造の活性層は、例えば InGa<sub>1-x</sub>N/GaN、InGa<sub>1-x</sub>N/InGa<sub>1-x</sub>N (組成が異なる) 等の組み合わせで、それぞれの井戸層+障壁層を積層した薄膜積層構造である。活性層を多重量子井戸構造とすると、単一量子井戸構造の活性層よりも発光出力が向上する。多重量子井戸構造の活性層において、井戸層の厚さは、数オングストローム～数十オングストロームにし、障壁層も同様に数オングストローム～数十オングストロームの厚さとし、井戸層と障壁層とを積層して、多重量子井戸構造とする。その場合、井戸層は 100 オングストローム以下、さらに好ましくは 70 オングストローム以下の膜厚が望ましい。この井戸層の膜厚の範囲は単一量子井戸構造の活性層 (単一の井戸層により構成される) についても同様である。一方、多重量子井戸構造における障壁層は、150 オングストローム以下、さらに好ましくは 100 オングストローム以下の厚さが望ましい。また、井戸層、障壁層にドナー、アクセプター不純物をドーブして多重量子井戸構造を形成してもよい。このように膜厚の薄い層を多層に積層することにより、結晶内の歪みを活性層で弾性的に吸収することができる。

【0032】また、図 1 に示すように、第 1 の n 型クラッド層 5 または第 2 の n 型クラッド層 4 に接して電極を形成する層として n 型 GaN よりなる n 型コンタクト層 3 を形成することが好ましく、前記第 1 の p 型クラッド層 7 または第 2 の p 型クラッド層 8 に接して電極を形成する層として p 型 GaN よりなる p 型コンタクト層 9 を形成することが好ましい。但し、このコンタクト層 3、9 は、第 2 の n 型クラッド層 4、第 2 の p 型クラッド層 8 が GaN で形成されていれば、特に形成する必要はなく、第 2 のクラッド層 4、8 をコンタクト層とすることも可能である。GaN よりなるコンタクト層 3、9 を形成するのは、第 1 のクラッド層、第 2 のクラッド層のような 3 元以上の混晶は電極とオーミックコンタクトが得

られにくいからである。特に第 2 のクラッド層のように Al を含む窒化物半導体は電極とオーミックコンタクトを得るのが困難である。従って最もオーミックコンタクトの得られやすい GaN を電極とのコンタクト層に形成することによって、V<sub>f</sub> が低く発光効率がよい発光素子を実現できる。

【0033】図 2 は単一量子井戸構造の活性層の厚さ、つまり井戸層の厚さと、発光素子の発光ピーク波長との関係を示す図である。なお、図 2 において線 α は活性層がノンドープ In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>N よりなる発光素子を示し、線 β は活性層がノンドープ In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>N よりなる発光素子を示している。両方とも発光素子の構造は第 2 のクラッド層と、第 1 の n 型クラッド層と、活性層と、第 1 の p 型クラッド層と、第 2 の p 型クラッド層とを順に積層したダブルヘテロ構造である。第 2 の n 型クラッド層は 0.1 μm の Si ドープ n 型 Al<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>N よりなり、第 1 の n 型クラッド層は 500 オングストロームの In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>N よりなり、第 1 の p 型クラッド層は 20 オングストロームの Mg ドープ p 型 In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>N よりなり、第 2 の p 型クラッド層は 0.1 μm の Mg ドープ p 型 Al<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>N よりなるダブルヘテロ構造である。図 2 では前記活性層の膜厚を変えた際に発光波長が変化することを示している。

【0034】線 α で示す In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>N 活性層は、本来のバンドギャップエネルギーでは 380 nm 付近の紫外発光を示すが、膜厚を薄くすることにより 420 nm 近くまで波長を長して青紫色の発光にできる。また線 β で示す In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>N 活性層は本来のバンドギャップエネルギーでは 480 nm 付近の青緑色発光であるが、同じく膜厚を薄くすることにより、520 nm 近くの純緑色発光が得られる。このように第 1 の n 型クラッド層と第 1 の p 型クラッド層で挟まれた活性層の膜厚を薄くすることにより、発光波長を長波長にすることができる。つまり、通常の膜厚の厚い活性層ではその活性層のバンドギャップエネルギーに相当する発光しか示さないが、本発明の単一量子井戸構造の活性層では、井戸層の膜厚を薄くすることによって、バンドギャップエネルギーが小さくなり、元の井戸層のバンドギャップエネルギーよりも低エネルギーの光、即ち長波長を発光させることが可能となる。しかもノンドープであるので、不純物をドーブしたものよりも結晶性がよいので出力が高くなり、さらにバンド間発光で半値幅の狭い色純度に優れた発光が得られる。

【0035】また、従来の膜厚が厚い InGa<sub>1-x</sub>N で活性層を形成すると、活性層の結晶性が悪く、例えば In 組成比が 0.3～0.5 では結晶性が悪くなって発光出力が非常に低かったが、薄膜にすることにより、大きな In 組成比でも結晶性良く成長できるようになるという作用もある。

【0036】従って、本発明において、井戸層の膜厚は



100 オングストローム以下、さらに好ましくは70 オングストローム以下となるように形成することが望ましい。図2は本発明の素子による発光素子の一例を示したものであるが、発光波長が長波長側に移行する波長範囲は、活性層に引っ張り応力を与える第2のクラッド層、第1のクラッド層の組成によっても異なり、またそれらの組成によって活性層の好ましい膜厚も多少変化する。

【0037】窒化物半導体において、AlNの熱膨張係数は $4.2 \times 10^{-6} / K$ であり、GaNの膨張係数は $5.59 \times 10^{-6} / K$ であることが知られている。InNに関しては、完全な結晶が得られていないため熱膨張係数は不明であるが、仮にInNの熱膨張係数がいちばん大きいと仮定すると、熱膨張係数の順序は $InN > GaN > AlN$ となる。一方、窒化物半導体の成長温度を見てみると、通常MBE法では500℃、MOVPE法では時に900℃以上の高温で成長させる。例えばMOVPE法によるとInGaNで700℃以上、AlGaNであると900℃以上で成長させる。そこで熱膨張係数の大きい活性層を、活性層よりも熱膨張係数の小さいクラッド層で挟んだ素子を高温で形成した後、室温にまで温度を下げると、熱膨張係数の大きい活性層がクラッド層に引っ張られ、活性層とクラッド層の界面に平行方向に引っ張り応力が活性層に作用する。このため、活性層のバンドギャップエネルギーが小さくなり、発光波長が長波長になるのである。つまり活性層のIn, Ga, N, In, Ga, N等は第1のクラッド層、および第2のクラッド層よりもInが多い分、熱膨張係数が大きい。従って活性層とクラッド層の界面に平行方向に引っ張り応力が作用し、活性層のバンドギャップエネルギーが小さくなるので通常の活性層のバンド間発光よりも、発光波長を長くすることができるのである。特にその引っ張り応力は活性層を薄くするほど大きくなるので、発光波長をより長波長にすることが可能となる。

【0038】本発明の素子において好ましい態様は、インジウムを含むn型窒化物半導体、またはn型GaNを第1のn型クラッド層として備え、その第1のn型クラッド層に接して、第1のn型クラッド層よりも熱膨張係数が大きいインジウムを含む窒化物半導体よりなる活性層を備え、この活性層を単一量子井戸若しくは多重量子井戸構造とすることによって、本来の活性層のバンドギャップエネルギーよりも低エネルギーの光が発光される素子であり、この素子において、前記第1のn型クラッド層と前記活性層との総膜厚が300オングストローム以上あることがさらに好ましい。また他の態様として、インジウムを含む窒化物半導体よりなる単一量子井戸構造若しくは多重量子井戸構造の活性層を備え、その活性層に接して、活性層よりも熱膨張係数が小さいアルミニウムを含むp型窒化物半導体を第1のp型クラッド層として備え、この活性層を単一量子井戸構造若しくは多重量子井戸構造とすることによって、本来の活性層のバン

ドギャップエネルギーよりも低エネルギーの光が発光される素子である。

【0039】従来の窒化物半導体発光素子は、上にも説明したように、InGaNを主とする活性層をAlGaNを主とする2つのクラッド層で挟んだ構造を有している。InGaN活性層をAlGaNクラッド層を挟んだ従来の構造では、活性層の厚さを薄くするに従って、InGaN活性層、AlGaNクラッド層にクラックが生じる傾向にある。例えば、活性層の厚さを200オングストローム未満にするとクラックが多数入ってしまうために素子作製が困難となる。これはAlを含むクラッド層が結晶の性質上、非常に硬い性質を有しており、薄い膜厚のInGaN活性層のみではAlGaNクラッド層との界面から生じる格子不整合と、熱膨張係数差から生じる歪をInGaN活性層で弾性的に緩和できないことを示している。このため、従来ではクラッド層、活性層中にクラックが入るために、活性層を薄くしようとしてもできなかったのが実状であった。

【0040】一方、本発明では図1に示すように、InとGaとを含む活性層6に接する層として、新たに第1のn型クラッド層5を形成している。この第1のn型クラッド層5は、活性層とAlを含む第2のn型クラッド層4の間のバッファ層として作用する。つまり第1のn型クラッド層5であるInを含む窒化物半導体またはGaNは結晶の性質として柔らかい性質を有しているので、Alを含む第2のクラッド層4と活性層6の格子定数不整合と熱膨張係数差によって生じる歪を吸収する働きがある。従って活性層を薄くしても活性層6、第2のn型クラッド層4にクラックが入りにくいと推察される。第1のクラッド層5によって歪が吸収されるので、活性層は膜厚が200オングストローム以下になると引っ張り応力が作用して弾性的に変形してバンドギャップエネルギーが小さくなり発光波長が長くなる傾向にある。しかも活性層の結晶欠陥が少なくなる。従って、活性層の膜厚が薄い状態においても、活性層の結晶性が良くなるので発光出力が増大する。このように第1のn型クラッド層5をバッファ層として作用させるためには、結晶が柔らかい層である活性層6と第1のn型クラッド層5との膜厚の合計が300オングストローム以上あることが好ましい。

【0041】また、第1のp型クラッド層はアルミニウムを含む窒化物半導体で形成すると、出力が向上する。これはAlGaNが他の窒化物半導体に比べて、p型化しやすいか、あるいはInGaNよりなる活性層の分解を、第1のp型クラッド層成長時に抑える作用があるためと推察されるが、詳しいことは不明である。

【0042】窒化物半導体よりなる本発明の発光素子を製造するには、例えばMOVPE（有機金属気相成長法）、MBE（分子線気相成長法）、HDVPE（ハイドライド気相成長法）等の気相成長法を用いて、基板上

に  $\text{In}_{1-a}\text{Al}_a\text{Ga}_{1-b}\text{N}$  ( $0 \leq a, 0 \leq b, a+b \leq 1$ ) を n 型、p 型等の導電型でダブルヘテロ構造になるように積層することによって得られる。基板には例えばサファイア (C 面、A 面、R 面を含む)、SiC (6H-SiC、4H-SiC も含む)、スピネル ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、特にその (111) 面)、ZnO、Si、GaAs、あるいは他の酸化物単結晶基板 (NGO 等) が使用できる。また、n 型の窒化物半導体はノンドープの状態でも得られるが、Si、Ge、S 等のドナー不純物を結晶成長中に半導体層中に導入することによって得られる。また p 型の窒化物半導体層は Mg、Zn、Cd、Ca、Be、C 等のアクセプター不純物を同じく結晶成長中に半導体層中に導入するか、または導入後 400℃ 以上でアニーリングを行うことにより得られる。

#### 【0043】

【実施例】以下本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。以下の実施例は、MOVPE 法による窒化物半導体層の成長方法を例示している。

#### 実施例 1

本実施例を図 1 を参照して記述する。

【0044】TMG (トリメチルガリウム) と  $\text{NH}_3$  とを用い、反応容器にセットしたサファイア基板 1 の C 面に 500℃ で GaN よりなるバッファ層 2 を 500 オングストロームの膜厚で成長させた。

【0045】次に温度を 1050℃ まで上げ、TMG、 $\text{NH}_3$  に加え SiH<sub>4</sub> ガスを用い、Si ドープ n 型 GaN よりなる n 型コンタクト層 3 を 4 μm の膜厚で成長させた。

【0046】続いて原料ガスに TMA (トリメチルアルミニウム) を加え、同じく 1050℃ で Si ドープ n 型  $\text{Al}_{1-a}\text{Ga}_a\text{N}$  層よりなる第 2 のクラッド層 4 を 0.1 μm の膜厚で成長させた。

【0047】次に、温度を 800℃ に下げ、TMG、TMI (トリメチルインジウム)、 $\text{NH}_3$  および SiH<sub>4</sub> を用い、Si ドープ n 型  $\text{In}_{1-a}\text{Ga}_a\text{N}$  よりなる第 1 の n 型クラッド層 5 を 500 オングストロームの膜厚で成長させた。

【0048】続いて TMG、TMI および  $\text{NH}_3$  を用い、800℃ でノンドープ  $\text{In}_{1-a}\text{Ga}_a\text{N}$  よりなる活性層 6 (単一量子井戸構造) を 30 オングストロームの膜厚で成長させた。

【0049】さらに、TMG、TMI、 $\text{NH}_3$  に加え新たに Cp:Mg (シクロペンタジエニルマグネシウム) を用い 800℃ で Mg ドープ p 型  $\text{In}_{1-a}\text{Ga}_a\text{N}$  よりなる第 1 の p 型クラッド層 7 を 500 オングストロームの膜厚で成長させた。

【0050】次に温度を 1050℃ に上げ、TMG、TMA、 $\text{NH}_3$ 、Cp:Mg を用い、Mg ドープ p 型  $\text{Al}_{1-a}\text{Ga}_a\text{N}$  よりなる第 2 の p 型クラッド層 8 を 0.1 μm の膜厚で成長させた。

【0051】続いて、1050℃ で TMG、 $\text{NH}_3$  および Cp:Mg を用い、Mg ドープ p 型 GaN よりなる p 型コンタクト層 9 を 0.5 μm の膜厚で成長させた。以上の操作終了後、温度を室温まで下げてウェーハを反応容器から取り出し、700℃ でウェーハのアニーリングを行い、p 型層をさらに低抵抗化した。次に、最上層の p 型コンタクト層 9 の表面に所定の形状のマスクを形成し、n 型コンタクト層 3 の表面が露出するまでエッチングした。エッチング後、n 型コンタクト層 3 の表面に Ti と Al よりなる負電極、p 型コンタクト層 9 の表面に Ni と Au よりなる正電極を形成した。電極形成後、ウェーハを 350 μm 角のチップに分離した後、常法に従い半値角 15 度の指向特性を持つ LED 素子とした。この LED 素子は If (順方向電流) 20 mA で Vf 3.5 V、発光ピーク波長 410 nm の青色発光を示し、発光出力は 5 mW であった。さらに、発光スペクトルの半値幅は 20 nm であり、非常に色純度のよい発光を示した。

#### 【0052】実施例 2

20 活性層を  $\text{In}_{1-a}\text{Ga}_a\text{N}$  で形成し、その膜厚を 10 オングストロームとした以外は実施例 1 と同様にして LED 素子を作製した。この LED 素子は、If 20 mA において、発光ピーク波長 425 nm の青紫色発光を示し、発光出力が 5 mW と非常に優れた特性を示し、発光スペクトルの半値幅も 20 nm と色純度のよい青色発光を示した。

#### 【0053】実施例 3

30 活性層 6 をノンドープ  $\text{In}_{1-a}\text{Ga}_a\text{N}$  で形成した以外は実施例 1 と同様にして LED 素子を作製した。この LED 素子は、If 20 mA において、発光ピーク波長 465 nm の青色発光を示し、発光出力が 5 mW と非常に優れた特性を示し、発光スペクトルの半値幅も 25 nm と色純度のよい青色発光を示した。

#### 【0054】実施例 4

第 1 の p 型クラッド層 7 を形成しない以外は、実施例 1 と同様にして LED 素子を作製した。この LED 素子は、If 20 mA で Vf 3.5 V、発光ピーク波長 425 nm の青色発光を示し、同じく発光出力は 7 mW であった。さらに、発光スペクトルの半値幅は 20 nm であった。この発光素子は活性層に  $\text{AlGaIn}$  よりなる第 2 のクラッド層 8 が直接接しているので活性層の引っ張り応力が大きくなりピーク波長が長波長になると共に、発光出力が増大した。

#### 【0055】実施例 5

50 第 1 の n 型クラッド層 5 として Si ドープ n 型  $\text{In}_{1-a}\text{Ga}_a\text{N}$  を 300 オングストロームの膜厚で成長させ、次に活性層 6 としてノンドープ  $\text{In}_{1-a}\text{Ga}_a\text{N}$  を 10 オングストロームの膜厚で成長させ、次に第 1 の p 型クラッド層 7 として Mg ドープ  $\text{In}_{1-a}\text{Ga}_a\text{N}$  層を 300 オングストロームの膜厚で成長させた以外は

実施例 1 と同様にして LED 素子を作製した。この LED 素子は、 $I_f$  20 mA において、 $V_f$  3.5 V、発光ピーク波長 500 nm、半値幅 40 nm の緑色発光を示し、発光出力 3 mW と非常に優れた特性を示した。

#### 【0056】実施例 6

実施例 1 の手法において、 $n$  型コンタクト層 3 を成長させた後、次に直接膜厚 70 オングストロームの  $In_{0.1}Ga_{0.9}N$  からなる単一量子井戸構造の活性層 6 を成長させた。なお、本素子において、 $n$  型コンタクト層 3 が第 1 の  $n$  型クラッド層として作用している。次に活性層 6 の上に、第 2 の  $p$  型クラッド層 8 を成長させ、最後に  $p$  型コンタクト層 9 を成長させた。これ以降は実施例 1 と同様にして発光素子を作製した。この LED 素子は、 $I_f$  20 mA において、 $V_f$  3.5 V、発光ピーク波長 525 nm、半値幅 40 nm の緑色発光を示し、発光出力 4 mW と非常に優れた特性を示した。

#### 実施例 7

第 1 の  $n$  型クラッド層 5 として  $Si$  ドープ  $n$  型  $GaN$  を 300 オングストロームの膜厚で成長させ、次に活性層 6 として  $Si$  ドープ  $In_{0.1}Ga_{0.9}N$  を 20 オングストロームの膜厚で成長させ、次に第 1 の  $p$  型クラッド層 7 として  $Mg$  ドープ  $p$  型  $GaN$  を 300 オングストロームの膜厚で成長させた以外は実施例 1 と同様にして LED 素子を作製した。この LED 素子は、 $I_f$  20 mA において、 $V_f$  3.5 V、発光ピーク波長 515 nm、半値幅 40 nm の緑色発光を示し、発光出力 3 mW であった。

#### 【0057】実施例 8

アクセプター不純物源として DEZ (ジエチルジシラン)、ドナー不純物源として  $SiH_4$  を用い、活性層 6 として  $Si$  と  $Zn$  をドープした  $n$  型  $In_{0.1}Ga_{0.9}N$  層を 50 オングストロームの膜厚で形成した以外は実施例 1 と同様にして LED 素子を作製した。この LED 素子は、この LED 素子は  $I_f$  20 mA において、 $V_f$  3.5 V、発光ピーク波長 480 nm、半値幅 80 nm の緑色発光を示し、発光出力 2 mW であった。

#### 【0058】実施例 9

活性層を  $Si$  ドープ  $In_{0.1}Ga_{0.9}N$  で形成した以外は実施例 1 と同様にして LED 素子を作製した。この LED は、 $I_f$  20 mA で  $V_f$  3.5 V、発光ピーク波長 650 nm の赤色発光を示し、発光出力は 0.7 mW であった。

#### 【0059】実施例 10

第 1 の  $n$  型クラッド層 5 として  $Si$  ドープ  $n$  型  $In_{0.1}Ga_{0.9}N$  を 500 オングストロームの膜厚で形成した。次に活性層 6 を形成するために、井戸層として  $Si$  ドープ  $In_{0.1}Ga_{0.9}N$  を 10 オングストロームの厚さに形成し、その上に障壁層として  $Si$  ドープ  $In_{0.1}Ga_{0.9}N$  を 10 オングストロームの厚さに形成し、これを交互に 4 回づつ繰り返す、最後に  $Si$  ドープの  $In_{0.1}Ga_{0.9}N$

$In_{0.1}Ga_{0.9}N$  井戸層を 10 オングストローム形成して、総厚 90 オングストロームの多重量子井戸構造の活性層を形成した。次に、活性層の上に第 1 の  $p$  型クラッド層として、 $Mg$  ドープ  $p$  型  $In_{0.1}Ga_{0.9}N$  を 500 オングストロームの膜厚で形成する。その他は実施例 1 と同様にしてサファイアの上に所定の窒化物半導体を積層したウェーハを作製した。

【0060】しかる後、実施例 1 と同様にして窒化物半導体層をエッチングした後、最上層である  $p$  型コンタクト層 9 の表面に所定の形状のマスクを形成し、 $n$  型コンタクト層 3 に 20  $\mu m$  の幅で負電極、 $p$  型コンタクト層 9 に 2  $\mu m$  の幅で正電極をそれぞれ形成した。

【0061】ついで、窒化物半導体層を形成していない方のサファイア基板面を研磨して基板の厚さを 90  $\mu m$  にし、サファイア基板表面の  $M$  面 (六方晶系において六角柱の側面に相当する面) をスクライプする。スクライプ後、ウェーハを 700  $\mu m$  角のチップに分割し、図 3 に示すようなストライプ型のレーザを作製した。なお、図 3 は本実施例によるレーザ素子の斜視図を示しており、ストライプ状の正電極と直交した窒化物半導体層面を光共振面としている。次に、このチップをヒートシンクに設置し、それぞれの電極をワイヤーボンドした後、レーザ発振を試みたところ、常温において、しきい値電流密度 1.5 kA/cm<sup>2</sup> で発振波長 415 nm のレーザ発振が確認された。

#### 【0062】実施例 11

第 1 の  $n$  型クラッド層 5 として  $Si$  ドープ  $n$  型  $In_{0.1}Ga_{0.9}N$  を 500 オングストロームの厚さに形成した後、活性層 6 を形成するために井戸層として  $Si$  ドープ  $In_{0.1}Ga_{0.9}N$  を 25 オングストロームの厚さに形成し、その上に障壁層として  $Si$  ドープ  $In_{0.1}Ga_{0.9}N$  を 50 オングストロームの厚さに形成する操作を交互に 13 回づつ繰り返す、最後に  $Si$  ドープ  $In_{0.1}Ga_{0.9}N$  を 25 オングストロームの厚さに形成して合計膜厚 1000 オングストロームの多重量子井戸構造の活性層を形成した。これ以外は実施例 10 と同様にしてレーザ素子を作製した。このレーザ素子は、常温で、しきい値電流密度 1.0 kA/cm<sup>2</sup> で 415 nm の発振波長のレーザ発振が確認された。

#### 【0063】実施例 12

活性層 6 を形成するために井戸層として  $Si$  ドープ  $In_{0.1}Ga_{0.9}N$  を 25 オングストロームの厚さに形成し、その上に障壁層として  $Si$  ドープ  $In_{0.1}Ga_{0.9}N$  を 50 オングストロームの厚さに形成する操作を交互に 26 回づつ繰り返す、最後に  $Si$  ドープ  $In_{0.1}Ga_{0.9}N$  を 25 オングストロームの厚さに形成して合計膜厚 1975 オングストロームの多重量子井戸構造の活性層を形成した以外は実施例 11 と同様にしてレーザ素子を作製した。このレーザ素子は、常温で、しきい値電流密度 1.0 kA/cm<sup>2</sup> で 415 nm の発振波長の

レーザ発振が確認された。

#### 【 0 0 6 4 】 実施例 1 3

実施例 3 で得られた 4 5 0 n m の青色 L E D と、実施例 5 で得られた 5 1 5 n m の緑色 L E D と、従来の G a A s 系材料または A l I n G a P 系の材料よりなる発光出力 3 m W、6 6 0 n m の赤色 L E D 一つづつを 1 ドットとし、このドットを 1 6 × 1 6 で組み合わせて L E D パネルにし、その L E D パネルを並べて 3 2 0 × 2 4 0 画素のフルカラー L E D ディスプレイを作製したところ、白色の発光輝度で一万ニットの面発光を達成した。

#### 【 0 0 6 5 】

【発明の効果】本発明においては、熱膨張係数の小さいクラッド層で熱膨張係数の大きい活性層を挟むことにより、活性層に引っ張り応力がかかるので、活性層のバンドギャップエネルギーが本来のそれより小さくなり、発光波長を長波長にすることができる。しかも I n を含む窒化物半導体よりなる活性層に接して、熱膨張係数の小さい I n を含む窒化物半導体または G a N よりなる第 1 のクラッド層をすると、この第 1 のクラッド層が新たなバッファ層として作用することにより、活性層が弾性的に変形して結晶性が良くなり発光出力が格段に向上する。例えば従来の青色 L E D では 4 5 0 n m において、光度 2 c d、発光出力が 3 m W で半値幅が 8 0 n m 程度であったが、本発明ではその倍近くの発光出力を達成することができ、半値幅は半分以下と非常に色純度が向上した。また従来では、活性層のインジウム組成比を大きくすると結晶性が悪くなって、バンド間発光で 5 2 0 n m 付近の緑色発光を得ることは難しかったが、本発明によると活性層の結晶性が良くなるので、従来では困難であった色純度のよい高輝度な緑色 L E D も実現できる。

【 0 0 6 6 】 また、本発明の素子では活性層の井戸層の厚さが薄く、また多重量子井戸構造では各層の厚さが臨界膜厚以下となっているので、クラッド層と活性層との熱膨張係数差により活性層に引っ張り応力が働いても活性層は弾性的に変形し、I n G a N 活性層中に引っ張り応力による結晶欠陥、または活性層とクラッド層との間の格子不整合による結晶欠陥が生じない。また活性層が弾性的に変形するので、I n G a N の価電子帯のエネルギー縮退が解けて正孔のエネルギー状態密度が減少し、

電子と正孔が I n G a N 活性層に注入された場合、反転分布が起こりやすくなりレーザ発振のしきい値電流が低減してレーザ発振が起こりやすいという効果もある。

【 0 0 6 7 】 一方、従来の L E D、L D (レーザダイオード) は同一組成の活性層の厚さが 1 0 0 0 ~ 2 0 0 0 オングストロームあり非常に厚く、活性層が弾性的に変形する臨界膜厚を超えているので、活性層中に引っ張り応力による結晶破壊が生じており、多数の結晶欠陥が活性層中に生じている。このため、従来の L E D では電流 2 0 m A でノンドープの活性層では I n 組成比 0. 0 5 で発光出力 0. 1 m W 以下しか発光しなかったが、本発明では数 m W 以上の発光出力を達成することができた。

【 0 0 6 8 】 以上説明したように本発明の素子によると、従来は実現できなかった高輝度の緑色 L E D が初めて実現し、実用化可能となる。この効果は非常に大きく、実施例 1 3 に示すように高輝度フルカラー L E D ディスプレイが初めて作製可能となり、また照明用光源、読み取り用光源等、その産業上の利用価値は多大なものがある。

#### 【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明の一実施例に係る窒化物半導体発光素子の構造を示す概略断面図。

【 図 2 】 活性層の厚さと発光素子の発光ピーク波長との関係を示すグラフ図。

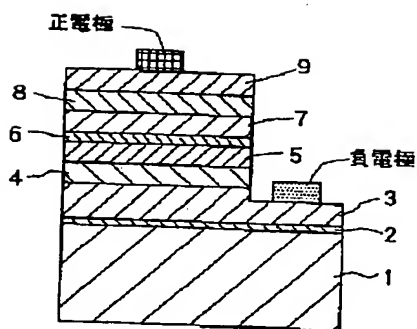
【 図 3 】 本発明の一実施例に係る窒化物半導体レーザ素子の構造を示す斜視図。

【 図 4 】 従来の L E D 素子のピーク発光波長と発光出力の関係を示すグラフ図。

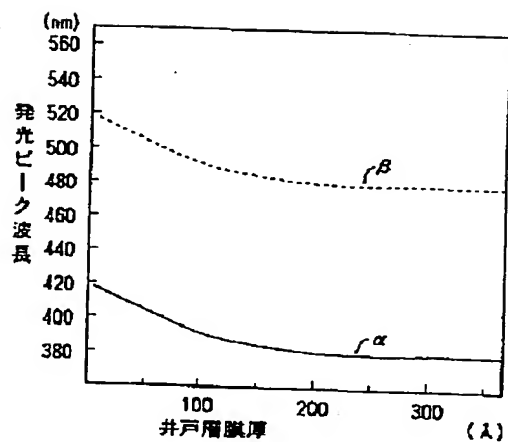
#### 【 符号の説明 】

- 1 … サファイア基板
- 2 … バッファ層
- 3 … n 型コンタクト層
- 4 … 第 2 の n 型クラッド層
- 5 … 第 1 の n 型クラッド層
- 6 … 活性層
- 7 … 第 1 の p 型クラッド層
- 8 … 第 2 の p 型クラッド層
- 9 … p 型コンタクト層

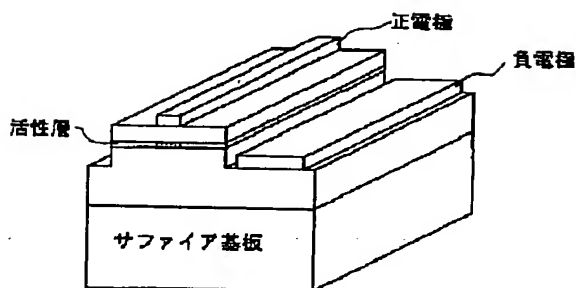
【図 1】



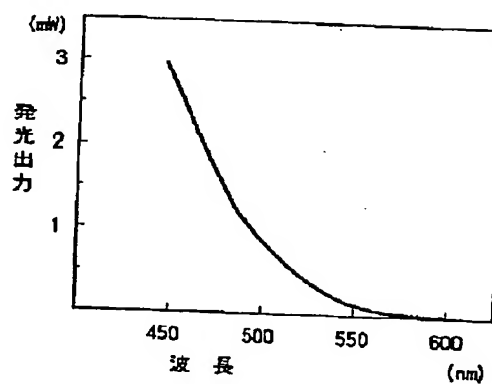
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

- (31) 優先権主張番号 特願平 6 - 3 0 5 2 5 9  
 (32) 優先日 平 6 ( 1 9 9 4 ) 1 2 月 9 日  
 (33) 優先権主張国 日本 ( J P )  
 (31) 優先権主張番号 特願平 7 - 5 7 0 5 0  
 (32) 優先日 平 7 ( 1 9 9 5 ) 3 月 1 6 日  
 (33) 優先権主張国 日本 ( J P )  
 (31) 優先権主張番号 特願平 7 - 5 7 0 5 1  
 (32) 優先日 平 7 ( 1 9 9 5 ) 3 月 1 6 日  
 (33) 優先権主張国 日本 ( J P )